

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 47 848 A 1

21 Aktenzeichen: 196 47 848.0
22 Anmeldetag: 19. 11. 96
43 Offenlegungstag: 22. 5. 97

51 Int. Cl.⁶:
C 08 G 65/22
C 09 D 171/02
C 07 D 305/06
C 08 L 71/00
// C 09 D 11/00 (C 07 D
407/12,303:18) C 07 D
305:06

DE 196 47 848 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
20.11.95 JP 325150/95

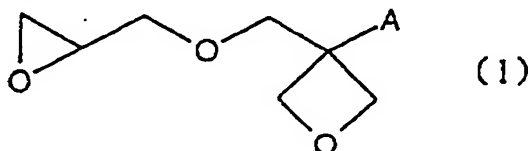
71 Anmelder:
Toagosei Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

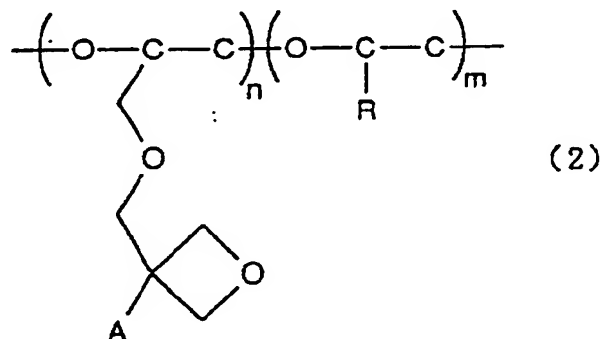
72 Erfinder:
Kakuchi, Toyoji, Sapporo, Hokkaido, JP; Sasaki,
Hiroshi, Tsukuba, Ibaraki, JP; Kuriyama, Akira,
Tsukuba, Ibaraki, JP

54 Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette

57 Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette gemäß Formel (2), in dem ein 3-[(Oxiranylmethoxy)methyl]oxetanmonomer gemäß folgender Formel (1) allein oder zusammen mit einem anderen Monomer mit einer Epoxygruppe einer anionischen Ringöffnungspolymerisation unterzogen wird:



wobei A ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen darstellt,



wobei A die zuvor gegebene Bedeutung besitzt, und R ein Wasserstoffatom, eine Chlormethylgruppe, eine geradkettige Alkylgruppe oder verzweigt kettige Alkylengruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine gerad- oder verzweigt kettige Alkyloxymethylgruppe von 1-12 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxyethylgruppe sind, und n und m jeweils einen molaren Anteil darstellen, wobei n 100-1 Mol-% und m 0-99 Mol-%, mit $n + m = 100$, sind; die gebildeten Polymere sind für Reaktionen, wie Ringöffnungsreaktion und Additionsreaktion, verwendbar.

DE 196 47 848 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 03. 97 702 021/598

8/25

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, enthaltend eine Oxetanylgruppe an der Seitenkette, welche für verschiedene Reaktionen, wie Ringöffnungspolymerisation und Additionsreaktion, verwendbar sind. Außerdem können die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Polymere beispielsweise als eine Hauptkomponente von ultraviolett-härtenden Zusammensetzungen, welche nach Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen aushärten, verwendet werden.

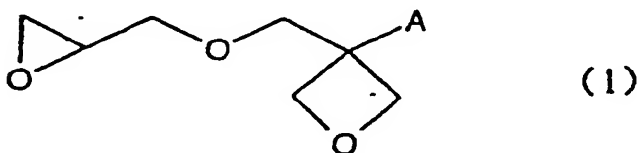
Die Ultraviolettaushärtungstechniken spielen in der Industrie eine wichtige Rolle, wie bei der Holzbeschichtung, Metallbeschichtung und dem Drucken, wobei die Vorteile hoher Aushärtungsgeschwindigkeit, guter Durchführbarkeit, wobei gewöhnlich keine Lösungsmittel erforderlich sind und sehr kleine Energiemengen gebraucht werden, ausgenutzt werden. Bekanntermaßen besitzen im besonderen Ultraviolettaushärtungsharze mit einem Oxetanring, wobei es sich um einen viergliedrigen zyklischen Äther handelt, eine viel höhere Aushärtungsgeschwindigkeit als Epoxidharze, wenn sie mit ultravioletten Strahlen bestrahlt werden.

Außerdem ist zu erwarten, daß bei Verwendung von Polymeren gemäß der später erwähnten Formel (2), welche eine Oxetanylgruppe an der Seitenkette besitzen, die eine hohe Ringöffnungspolymerisierbarkeit besitzt, als Ultraviolettaushärtungsharze, die entstehenden Harze ausgezeichnete Oberflächenhärte und Hitzebestandsfähigkeit besitzen.

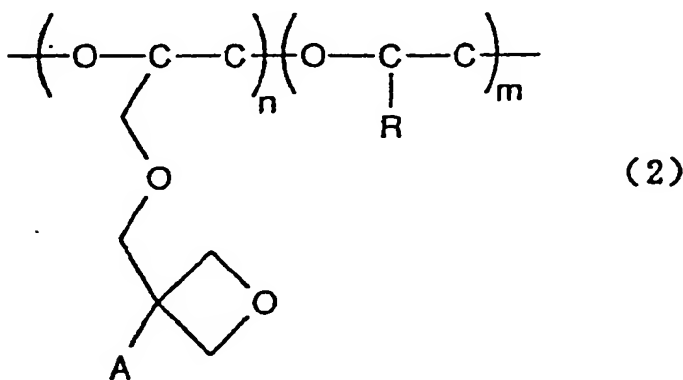
Die obigen Polymere mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette werden durch Ringöffnungspolymerisation von 3-(Oxiranylmethoxy)methyl)oxetanmonomeren gemäß der Formel (1), welche einen Oxetanring und einen Oxiranring im Molekül enthalten, hergestellt. Bisher wurde jedoch nur kationische Polymerisation angewendet, wobei sowohl der Oxiranring als auch der Oxetanring gleichzeitig Ringöffnung unterlagen. Im Ergebnis wurden die gewünschten Polymere mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette in nur sehr kleinen Ausbeuten erhalten.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit hohen Ausbeuten zur Verfügung zu stellen, die eine Oxetanylgruppe an der Seitenkette besitzen und verschiedene Reaktionen, wie Ringöffnungspolymerisation und Additionsreaktion, durchführen können.

Erfindungsgemäß können die Polymere mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette gemäß der Formel (2) hergestellt werden, indem ein 3-[(Oxiranylmethoxy)methyl]oxetanmonomer gemäß Formel (1) allein oder zusammen mit anderen Monomeren mit einer Epoxygruppe einer anionischen Ringöffnungspolymerisation unterzogen wird.



wobei A ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1—6 Kohlenstoffatomen darstellt.



wobei A wie oben definiert ist und R ein Wasserstoffatom, eine Chlormethylgruppe, geradkettige Alkylgruppe oder verzweigt-kettige Alkylengruppe mit 1—12 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppe, gerad- oder verzweigt-kettige Alkyloxymethylgruppe mit 1—12 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxy-methylgruppe und n und m jeweils einen molaren Anteil darstellen, wobei n 100—1 Mol% und m 0—99 Mol%, mit n + m = 100, sind.

Fig. 1 zeigt ein protonen-kernmagnetisches Resonanzspektrum von 3-Ethyl-3-[(Oxiranylmethoxy)methyl]oxetan.

Fig. 2 zeigt ein protonen-kernmagnetisches Resonanzspektrum des in Beispiel 1 erhaltenen Polymeren.

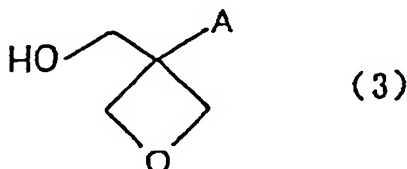
Fig. 3 zeigt die Umwandlungskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer für die Polymerisation in Bezugsbeispiel 1.

Fig. 4 zeigt die Umwandlungskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer für die Polymerisation in Bezugsbeispiel 2.

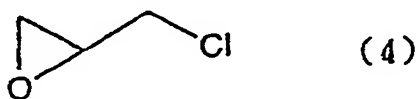
Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, daß bei Ringöffnungspolymerisation durch anionische

Polymerisation von 3-(Oxiranylmethoxy)methyl)oxetanmonomeren gemäß Formel (1), wobei es sich um Verbindungen mit einem Oxetanring und einem Oxiranring im Molekül handelt (im folgenden als oxetanylgruppenhaltige Monomere bezeichnet) der Oxetanring unverändert verbleibt und nur der Oxiranring ringöffnend polymerisiert.

Die erfindungsgemäß verwendeten oxetanylgruppenhaltigen Monomere werden durch Reaktion von 3-Hydroxymethyloxetan gemäß Formel (3) mit Epichlorhydrin gemäß Formel (4) in hohen Ausbeuten hergestellt:



wobei A ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen darstellt;



Wenn nötig, kann das erfindungsgemäß verwendete oxetanylgruppenhaltige Monomer mit Monomeren mit einer Epoxygruppe (im folgenden als Epoxymonomer bezeichnet), copolymerisiert werden. Als Epoxymonomere können verschiedene verwendet werden, die anionisch polymerisierbar sind, wie Ethylenoxid, Epichlorhydrin, geradkettige oder verzweigte Alkylenoxide mit 1–12 Kohlenstoffatomen, Styroloxid, geradkettige Alkylglycidyläther oder verzweigte Alkylenglycidyläther mit 1–12 Kohlenstoffatomen und Phenylglycidyläther.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette wird das oxetanylgruppenhaltige Monomer oder eine Mischung aus dem oxetanylgruppenhaltigen Monomer und den oben erwähnten Epoxymonomeren in einem gewünschten Verhältnis einer anionischen Ringöffnungspolymerisation unterzogen, um selektiv nur den Oxiranring in den oxetanylgruppenhaltigen Monomeren und Epoxymonomeren durch Ringöffnung zu polymerisieren.

Die Bedingungen der anionischen Ringöffnungspolymerisation sind nicht entscheidend. Es können jegliche allgemein angewendete Bedingungen vorliegen. Beispielsweise können als Polymerisationsinitiatoren Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, oder Alkalimetallalkoholate, wie Natriummetholat oder t-Butoxykalium, verwendet werden. Sie werden im allgemeinen für Ringöffnungspolymerisation eines Oxiranrings verwendet. Bevorzugt ist t-Butoxykalium, weil sie Polymerisationsgeschwindigkeit hoch ist. Geeignet ist eine Menge an Polymerisationsinitiator von 0,01–100 mmol je 1 Mol des Monomeren.

Die anionische Ringöffnungspolymerisation kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Polymerisation im Hinblick auf die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Polymerisationstemperatur für die anionische Ringöffnungspolymerisation beträgt bevorzugt -78°C – 150°C , bevorzugter 0°C – 80°C , in Abhängigkeit der Reaktivität der verwendeten Monomeren.

Die Polymerisationsdauer variiert in Abhängigkeit der Reaktivität der verwendeten Monomeren und der Polymerisationstemperatur und beträgt bevorzugt 10 Minuten–20 Std.

Die gebildeten Polymere werden durch das allgemein angewendete Waschen, Umfällen und ähnliches gereinigt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Verwendetes Reagenz: 3-Ethyl-3-[(oxiranylmethoxy)methyl]oxetan (im folgenden als "GIOx" bezeichnet), in Gegenwart von CaH_2 destilliert.

Katalysator: handelsübliches t-Butoxykalium (im folgenden als "t-BUOK" bezeichnet), sublimiert.

Lösungsmittel: THF, in Gegenwart von Natriumbenzochinon destilliert.

Polymerisationsverfahren:

t-BUOK (23 mg, 0,205 mmol) wurde in ein Rohr eines H-förmigen Glasrohrs gegeben und GIOx (1,14 g, 4,19 mmol) in ein anderes Rohr in Gegenwart von trockenem Stickstoff gegeben. THF (2,1 ml) wurde zu dem Katalysator gegeben und dann das Polymerisationsrohr verschlossen und bei 60°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Mischen der beiden Lösungen gestartet. (Das Polymerisationssystem zeigte leichte Gelbfärbung sofort nach der Polymerisation, gelierte jedoch nicht). Nach Ablauf von 48 Std. wurde das Reaktionsprodukt in eine große Menge Methanol zur Beendigung der Polymerisation geschüttet. Das Methanol wurde abdestilliert und zweimal eine Wiederausfällung mit einer Mischung aus Chloroform und n-Hexan durchgeführt. Danach wurde der ungelöste Teil in Chloroform gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Chloroform wurde abdestilliert und zweimal azeotrope Destillation mit Benzol durchgeführt, wobei ein Polymer (0,73 g, 64,1%) erhalten wurde.

Das gebildete Polymer war eine viskose Substanz (leicht gelb), löslich in Methanol, THF, Chloroform und

Toluol und unlöslich in n-Hexan.

Beispiel 2

- 5 Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß Toluol, welches in Gegenwart von Natriumbenzochinon destilliert worden war, als das Lösungsmittel verwendet wurde.

Beispiel 3

- 10 Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß die Polymerisation in Abwesenheit des Lösungsmittels durchgeführt wurde.

Beispiele 4 und 5

- 15 Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß die Polymerisation in Abwesenheit des Lösungsmittels durchgeführt wurde, aber Phenylglycidyläther (im folgenden als "PGE" bezeichnet), welches in Gegenwart von CaH_2 destilliert worden war, als ein Comonomer verwendet wurde.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

20

Bei-
spiel

25

30

35

40

45

50

Bei- spiel	GlOx (g)	PEG (g)	Lö- sungs- mittel (ml)	Initia- tor (mg)	Ausbeu- te (%)	Mittl. Moleku- large- wicht (Zah- lenmit- tel)	Mw/Ma
1	1,14	0	THF (2,1)	t-BuOK (23)	64,1	5,420	1,62
2	1,14	0	Toluol (2,1)	t-BuOK (23)	72,2	5,150	1,42
3	1,14	0	kein	t-BuOK (23)	94,2	9,400	1,20
4	1,72	13,52	kein	t-BuOK (56)	87,3	12,800	1,66
5	5,17	10,51	kein	t-BuOK (56)	93,5	12,760	1,83

- Fig. 1 und Fig. 2 zeigen protonenkernmagnetische Resonanzspektren von GlOx, welches als das Monomer verwendet wurde, und dem in Beispiel 1 erhaltenen Polymeren. Die Peaks der Wasserstoffatome an dem Oxitanring, welche bei 4,3–4,4 ppm in Fig. 1 auftreten, erscheinen ebenso in Fig. 2, während die Peaks der Wasserstoffatome an dem Epoxyring, die in Fig. 1 bei 2,5–3,5 ppm auftreten, in Fig. 2 vollständig verschwunden sind. Aus dieser Tatsache wird deutlich, daß in dem Beispiel nur die Epoxygruppe selektiv polymerisiert wurde, wobei ein Polymer, enthaltend eine Oxetanylgruppe an der Seitenkette, erhalten wurde.

60

Bezugsbeispiel 1

Fotokationische Polymerisation eines Polymeren mit einer Oxetanylgruppe in einer Seitenkette

- 65 Eine Mischung aus dem Polymer mit einer Oxetanylgruppe in einer Seitenkette, welches in Beispiel 1 erhalten wurde, und Diphenyl-4-thiophenoxyphenylsulfoniumhexafluorantimonat, einem Fotopolymerisations-initiator (0,5 Mol) wurde auf eine Aluminiumplatte geschichtet (10 µm dick). Ultraviolette Bestrahlung wurde mit Intensitäten von 21,2 bzw. 123 mW/cm² durchgeführt, um die Polymerisation durchzuführen. Die Abnahme an Oxetanringen wurde durch Infrarotbestrahlung (995 cm⁻¹) gemessen, um den Polymerisationsgrad zu beob-

achten.

Die Ergebnisse sind in Fig. 3 wiedergegeben, wobei O und Δ sich auf UV-Intensitäten von 21,2 mW/cm² bzw. 123 mW/cm² beziehen. In Fig. 3 erreicht die Abnahme an Oxetanringen 40–50%; die Polymerisation des Polymeren mit einer Oxetanylgruppe in einer Seitenkette ist zu erkennen.

Bezugsbeispiel 2

Fotokationische Polymerisation zwischen einem Polymer mit einer Oxetanylgruppe in einer Seitenkette und einer Verbindung mit einer Epoxygruppe

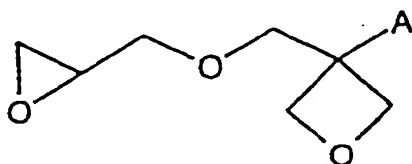
Das Bezugsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß Phenylglycidyläther (10 Mol%) zu der Mischung gegeben wurde und ultraviolette Bestrahlung nur mit einer Intensität von 21,2 mW/cm² durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 4 wiedergegeben, wobei O und ● sich auf das in Beispiel 1 erhaltene Polymer und das Polymer zwischen dem in Beispiel 1 erhaltenen Polymer (90) und Phenylglycidyläther (10) beziehen. Fig. 4 zeigt, daß die Abnahme an Oxetanringen größer ist und Polymerisation aufgrund der Gegenwart einer Verbindung mit einer Epoxygruppe heftiger verläuft.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polymere mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette, welche verschiedene Reaktionen, wie Ringöffnungspolymerisation und Additionsreaktion, durchführen können, ökonomisch und vorteilhaft hergestellt werden. Bei Verwendung der Polymeren beispielsweise in Ultraviolett-aushärtungszusammensetzungen, welche nach Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen aushärten, können die Zusammensetzungen durch Bestrahlung mit Licht innerhalb kurzer Zeit schnell gehärtet werden; die gehärteten Produkte besitzen ausgezeichnete Haftfestigkeit, Hitzewiderstandsfähigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit. Die Polymere können für Beschichtungs- oder Druckmaterialien, wie Tinte oder Farbe, verwendet werden.

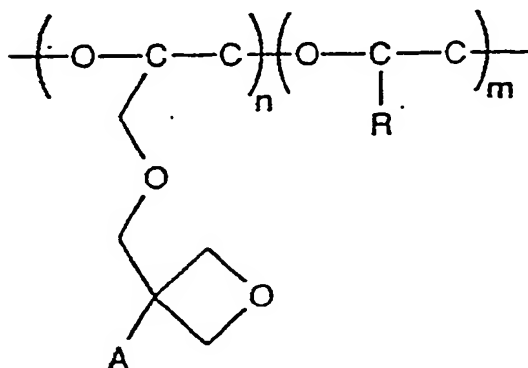
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren mit einer Oxetanylgruppe an der Seitenkette gemäß Formel (2), wobei ein 3-[(Oxiranylmethoxy)methyl]oxetanmonomer gemäß folgender Formel (1) allein oder zusammen mit einem anderen Monomer mit einer Epoxygruppe, einer anionischen Ringöffnungspolymerisation unterzogen wird:



(1)

wobei A ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen darstellt,



(2)

wobei A die zuvor gegebene Bedeutung besitzt, und R ein Wasserstoffatom, eine Chlormethylgruppe, eine geradkettige Alkylgruppe oder verzweigt kettige Alkylengruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine gerad- oder verzweigt kettige Alkyloxymethylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxyethylgruppe sind, und n und m jeweils einen molaren Anteil darstellen, wobei n 100–1 Mol% und m 0–99 Mol%, mit n + m = 100, sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das andere Monomer, mit einer Epoxygruppe Ethylenoxid, Epichlorhydrin, ein geradkettiges oder verzweigt kettiges Alkylenoxid mit 1–12 Kohlenstoffatomen, Styroloxid, geradkettiger Alkylglycidyläther oder verzweigt kettiger Alkylenglycidyläther mit 1–12 Kohlenstoffatomen oder Phenylglycidyläther ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei ein Alkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat als ein Polyme-

risationsinitiator verwendet wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei der Polymerisationsinitiator t-Butoxykalium ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die anionische Ringöffnungspolymerisation in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wird.

5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die anionische Ringöffnungspolymerisation bei einer Temperatur von -78°C — 150°C durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die anionische Ringöffnungspolymerisation über 10 Minuten bis 20 Std. durchgeführt wird.

10 Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

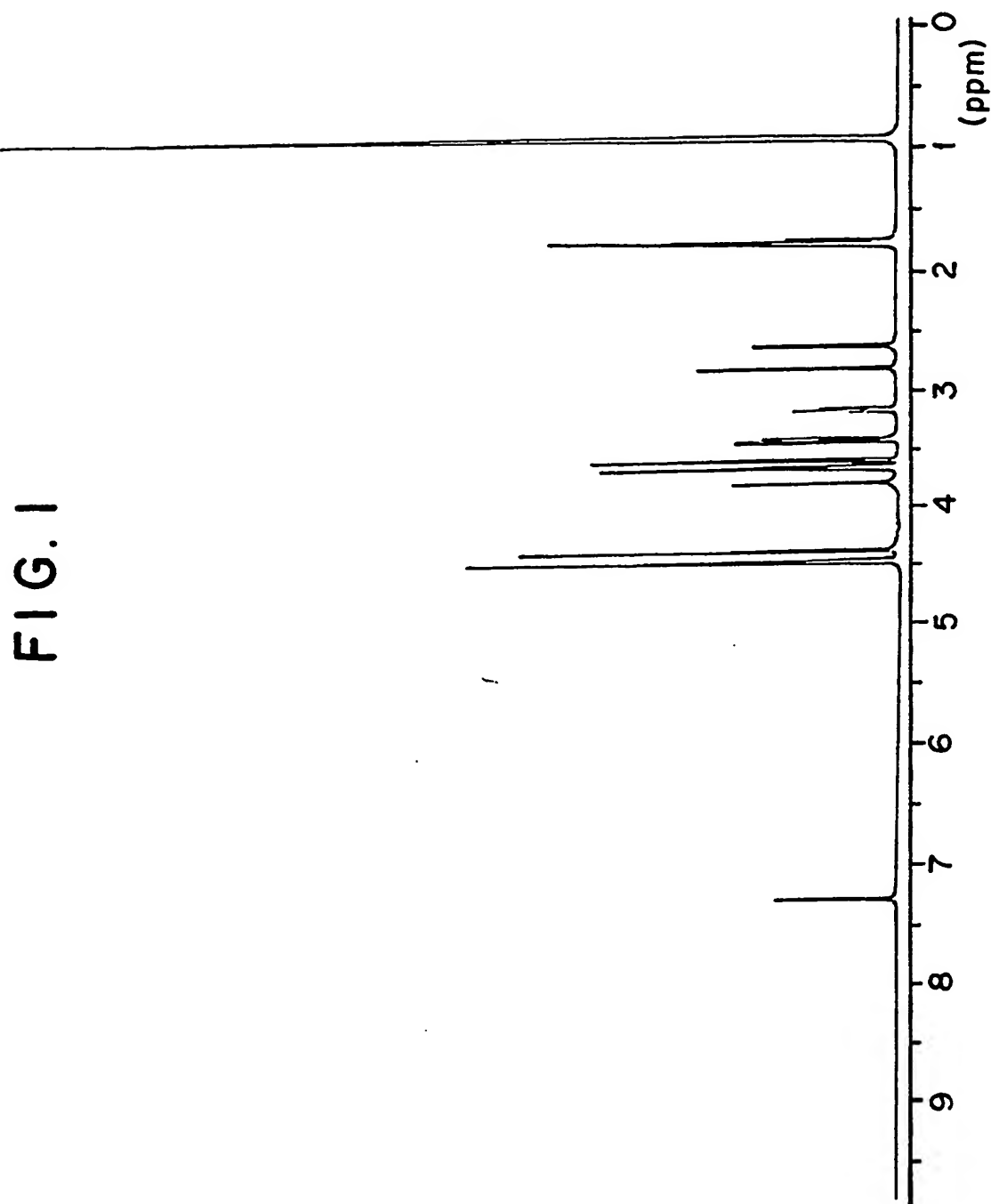


FIG. 2

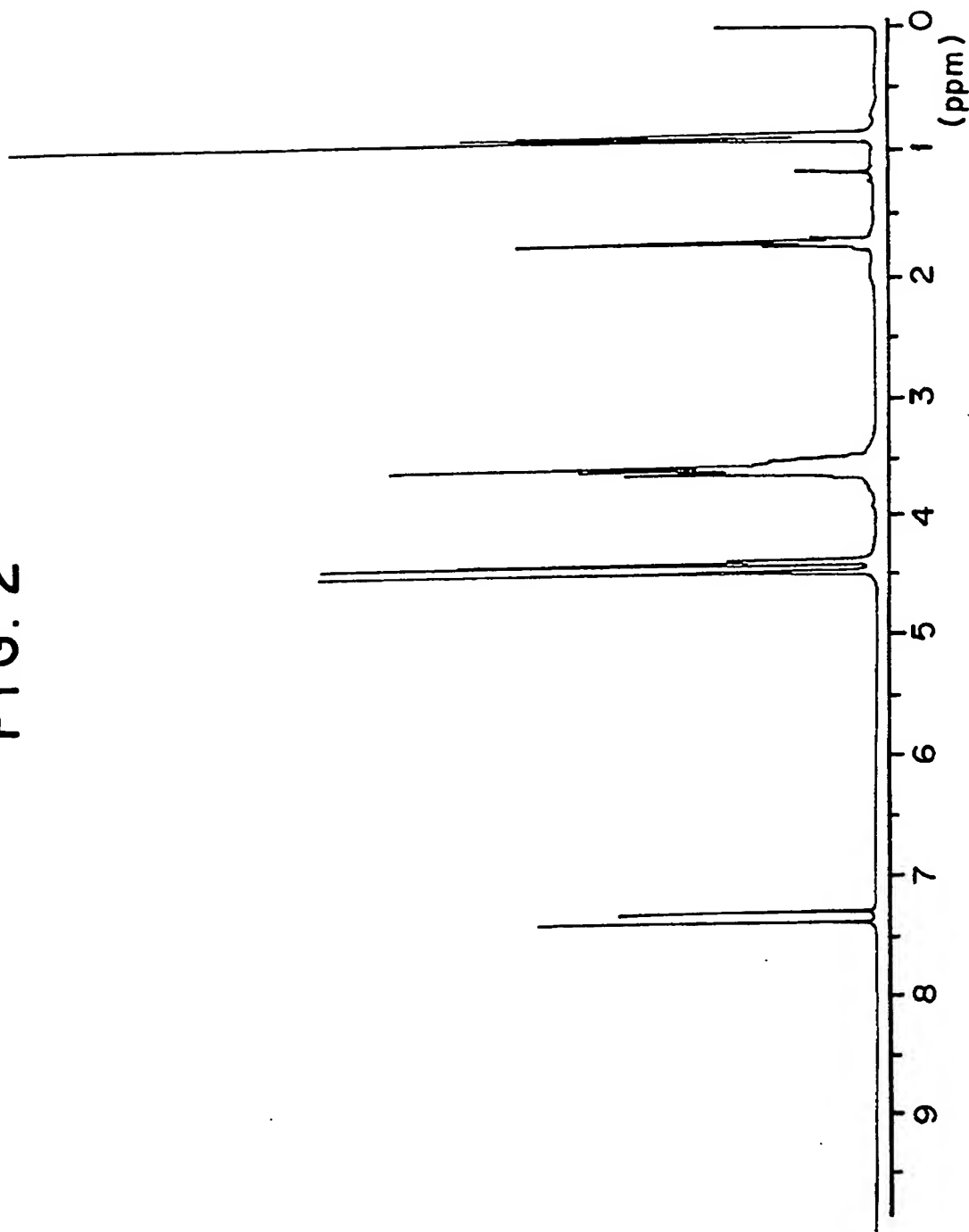


FIG. 3

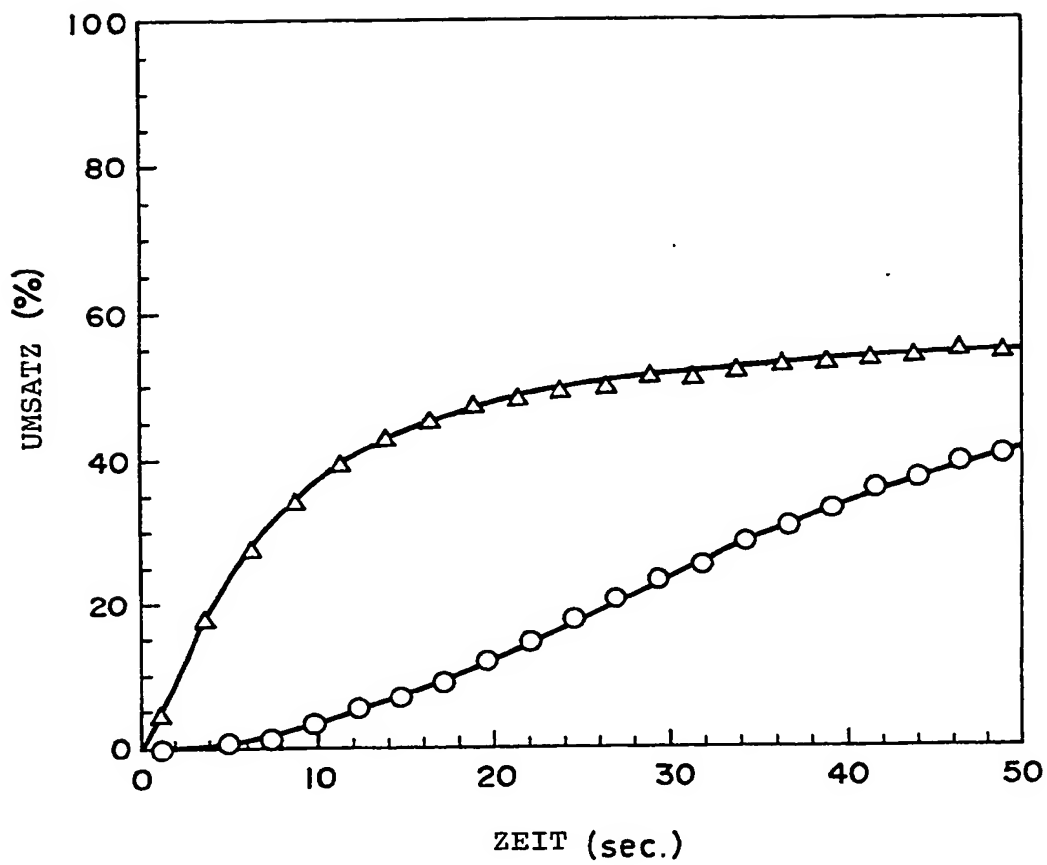
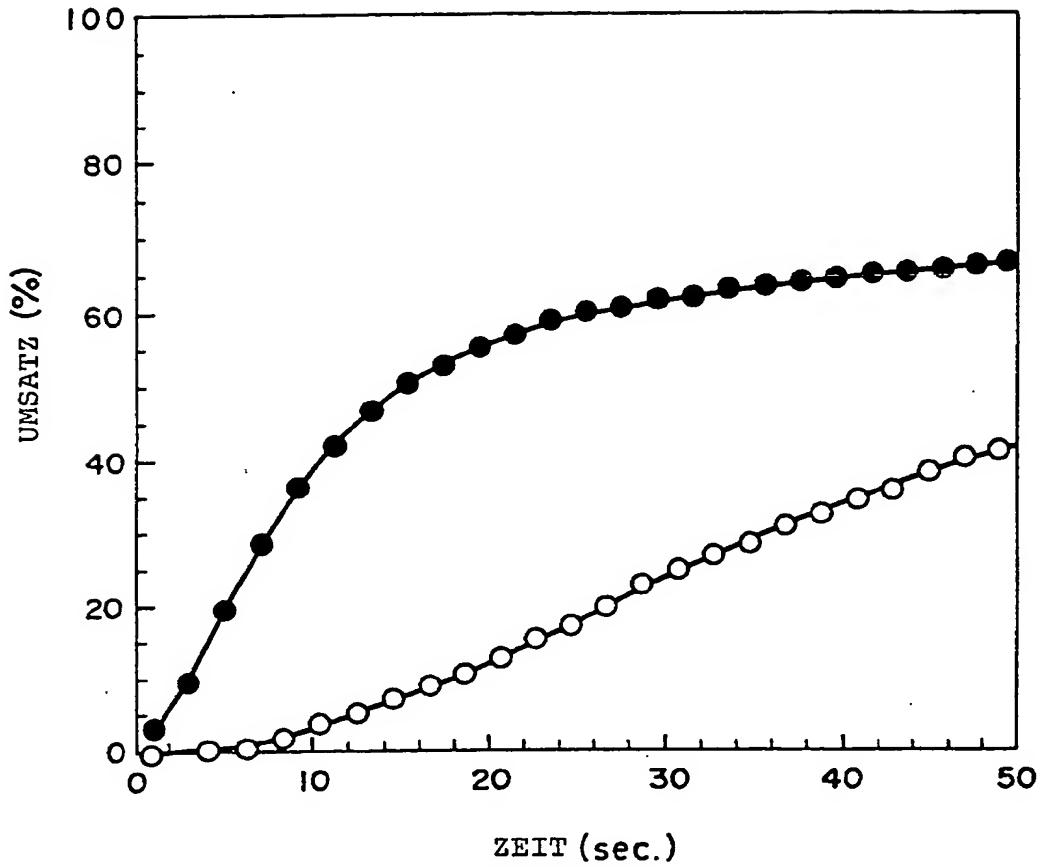


FIG. 4



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11061034
 PUBLICATION DATE : 05-03-99

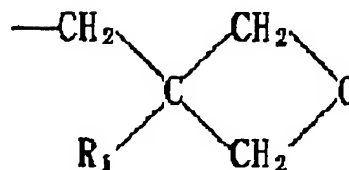
APPLICATION DATE : 15-08-97
 APPLICATION NUMBER : 09233284

APPLICANT : KANSAI PAINT CO LTD;

INVENTOR : OKUMURA YASUMASA;

INT.CL. : C09D163/00 B05D 7/14 B05D 7/24
 C08G 59/40 C09D133/14

TITLE : COATING COMPOSITION AND
 APPLICATION METHOD THEREOF



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which forms a film which does not soften when exposed to a high temperature of 60°C or higher, has a high long-term stain resistance and allows easy removal of the stain attached thereto.

SOLUTION: This coating composition comprises (A) a compound which contains two or more alicyclic epoxy groups per molecule and has an average molecular weight of lower than 2,000, (B) an acrylic resin which has an average molecular weight of from 2,000 to 50,000 and a hydroxyl value of from 10 to 150 mgKOH/g and contains an oxethane functional group and an epoxy group of the formula (R₁ is H, F, 1-6C alkyl, 1-6C fluoroalkyl, allyl, aryl, aralkyl, furyl, thienyl) per molecule, and (C) a heat-latent, cationic polymerization catalyst.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO